

へき開面上のステップ線模様と成長速度

中 峠 哲 朗・浅 田 拓 志

The Step Line Patterns on the Cleaved Surfaces at the Different Growth Rates

Tetsuro NAKATAO and Hiroshi ASADA

(received Jun.15,1977)

When a KCl single crystal is grown rapidly from the melt, the crystal cleaves spontaneously into fragments and various step lines are observed on the surfaces. The present paper deals with the line patterns on the cleaved surfaces on the crystal grown by the cooling rate $0.5\sim 2\text{K/min.}$, and the following results are obtained: (1) Line patterns are roughly classified into four types ; the type N without lines, and the types A, B and C with lines. In the latter three types, the lines are distributed radiately from a point lying in final, initial and mediate crystalized regions respectively. (2) These types appear in turn according to the increase of cooling rate or disorder of lattice arrangement. (3) The lines in the type A lie mainly along the growth direction, and those in C along the stress one. Then it is concluded that the pattern is a rough and visual measure of the macroscopic disorder of lattice arrangement at the crystal growth.

1 序 論

融液を徐冷した時の結晶成長については、理論的にもかなり明らかにされているが、冷却速度が大きくなると結晶の格子配列の乱れや成長機構は複雑となるので余り論じられていない。単結晶中の格子の乱れの内部状況についても同様で、分光学的、またはX線の内部状況の研究¹⁾は多いけれども、肉眼的結晶形についての定性的な討論²⁾と、これら内部状況の直接的な関連の研究は不十分である。

我々はKCl融液をかなり急冷して得られた単結晶で自然へき開面が多く生じる場合においては、結晶片の最大辺長が冷却速度に依存して変化し、それらが格子配列の乱れの大きさの目安になる事³⁾、

※応用物理学科

へき開面に見られる階段状の線（ステップ線と呼ぶ）が結晶中の各種巨視的欠陥と関係している事⁴⁾を報告した。

今回は冷却速度を多少小さくして、るつぼ内に自然へき開面が一面だけ現われる場合を調べて、ステップ線が示す模様の型が冷却速度によって変化する事を見出し、それが結晶内の巨視的な欠陥と関連づけられる事を報告する。

2 格子配列の乱れ

結晶中の格子配列の乱れの程度を論ずるために種々の観点や方法がある。微視的には例えば、分光スペクトル中の不純物による吸収量から原子的欠陥の量が記述される⁵⁾。中尺度では、X線Laue写真上のはん点の拡がりから格子の乱れを議論出来る⁶⁾。また融液を冷却固化する時の冷却速度によって単結晶や多結晶になる事から、肉眼による結晶の良否、すなわち内部欠陥の多少を議論し得る。

なお、肉眼的現象は微視的な研究にも有効である。例えば、急冷（冷却速度：2.5~8 K/min.）して作った単結晶は、自然へき開して多くの小片に分割される。我々はこの場合について結晶片の最大辺長 d_{\max} が冷却速度の自乗に逆比例して変化し、 d_{\max} が乱れの程度を目安になる事を報告した³⁾。この事は冷却速度により増減する欠陥の量が、結晶片長の長短となって現われる事を示している。さらに我々は、へき開面に見られるステップ線の形状が結晶内の乱れと関連する事、不純物を含む結晶についても上記の現象のあることを報告したが、それを次節に略記する。

3 急冷単結晶の特徴

我々は急冷して得た単結晶片について巨視的、微視的性質を調べ、次の事を見出した。(a₁)片を顕微鏡または肉眼で観察すると、種々の大きさの空洞、キ裂、光弾性模様が{100}面、成長面等に面状に分布してへき開の原因となるほか、へき開面上の太いステップ線には分布、形状について強い系統性がある⁷⁾。(a₂)結晶のLaueはん点の拡がり調べた結果、ステップ線が<100>方向に沿った所では格子配置の乱れが小さく、<100>方向からはずれると乱れが大きい⁶⁾。(a₃)特に簡単なFig. 1 (a)のステップ線の模様（A型と呼ぶ）が得られた場合について結晶中の不純物Pb²⁺による272mμ吸収の

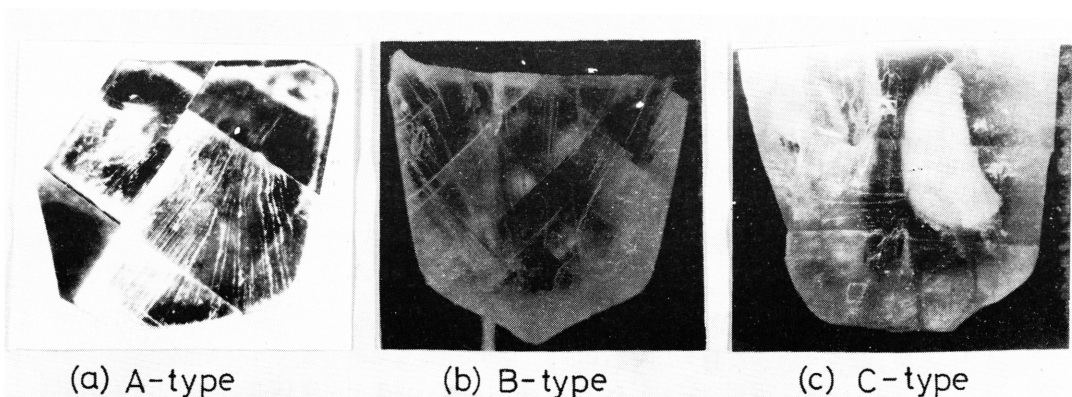


Fig.1 Observed various patterns of the step lines

場所分布が単純な偏析で説明出来ないため、ステップ線の方角、分布とを比較した結果、結晶の成長方向により成長速度、偏析過程が異なると仮定して説明した⁸⁾。今回扱うステップ線の諸特徴を以下に略記する⁹⁾。

3・1 自然へき開面上のステップ線

(b) 線を肉眼的に太くはっきりしたもの(S_A)と細く観察しにくいもの(S_B)とに区分すると、 S_A の線群のうち特に簡単なA型線群では次の事が観察された。(b₁)線はしばしば亜粒界を示す。(b₂)線方向はほぼ成長方向を示すが、成長方向が $\langle 100 \rangle$ 方向に近い時は、線方向はむしろ $\langle 100 \rangle$ 方向を示す。(b₃)線の方向が $\langle 100 \rangle$ 方向に近い時はなめらかな曲線をなし、それからはずれるにつれて複雑な形に変わる。また S_B の線群では上記の(b₁), (b₂)は成立しないが、(b₃)は成立する。

(c) 上記 S_A , S_B の両者について成立する性質(b₃)を詳しく観察すると、線の局所的なみかけの形状、乱れ及び線の方向の関係を、我々は「乱れ指数」を導入して記述した。特に乱れを正弦波近似した時の振幅、波長などの値から、線は $\langle 100 \rangle$ 方向となす角が $0^\circ \sim 15^\circ$, $15^\circ \sim 35^\circ$, $40^\circ \sim 45^\circ$ の3領域において異なった特徴を示す。

(d) A型線群の生成状況を次の様に考えた¹⁰⁾。るつぼ上下間の温度差が小さい状態でるつぼを冷却すると、冷却初期には、Fig. 2(a)に示すように壁面に沿ったW方向に結晶が急速に成長し、皮膜状の単結晶が生じる。成長中に不純物の影響などによって、図中の例えば l_1 , l_2 点で結晶方位が多少変化して亜結晶構造を生じる。次の段階ではるつぼ壁に垂直な方向にゆるやかに結晶成長が進むので、各亜結晶の結晶方位は保たれ、 l_1 , l_2 等の結晶成長方向に沿った亜粒界を形成し、へき開時にステップ線となり、(b₁), (b₂)の性質を示す。

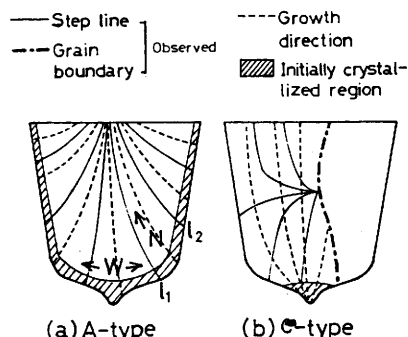


Fig. 2 The schemes of growth direction and step lines

3・2 強制へき開面上のステップ線

(e) 自然へき開の場合とは次の点が異なる⁹⁾。(e₁)結晶片の一角に強い力を加えてへき開すると、ステップ線は加圧点から放射状に応力方向に延びる。(e₂)静かに力を加えて結晶をへき開すると、複雑な形になる。(e₃)応力方向の線は発生後、幅が距離と共に増大する点は、低炭素鋼の脆性へき開面に現われる川模様と同様である。後者については、Friedelが材料中の微小欠陥を逐時破壊すると考えて乱歩の理論で説明した¹¹⁾。ステップ線の幅は鋼の場合よりも100倍程広いので、それは巨視的な点状欠陥に起因すると推論される。(e₄)前述した(c)の関係が成立する。

(f) 自然および強制へき開面での線の特徴を比較した結果、大きい応力での強制へき開では、(e₃)のような多数の点状の欠陥が、小さい応力での自然へき開では、(a₁)のような少数の面状に分布した欠陥がステップ線の生成に重要であると推論した⁹⁾。

4 ステップ線群模様の系統性

急冷単結晶を作る時、冷却速度が小さく、自然へき開面が1または2面といった少数の場合につい

て、太いステップ線 (S_A) を乱れの程度の判定に用いる事を検討する。Fig. 3 (a) の装置を用い、熱電対 T_B 点での冷却速度が $0.5 \sim 2 \text{ K/min.}$ になるように H_3, H_4 の加熱電流を制御して結晶を作った。るつぼ中央部付近に自然へき開面をもつ結晶での太いステップ線群の模様は。るつぼ下部の冷却速度を大きくするに従って変化する。すなわち面上に線の見られない N 型から、Fig. 1 に示す放射状線群の A 型、B 型、C 型と順次移行し、太い線の有無と集中点の位置が異なっている。(Fig. 3 (b) 参照) 換言すれば、ステップ線群の模様が格子の乱れの程度に応じて変化すると思われ、その妥当性についてさらに検討しよう。なお C 型のステップ線は他の A, B 型の線より観察しにくい。

A 型については、前報でその生成機構 (3(d) 参照) を述べてきた。C 型線群は、下方からの冷却を強くした時に起こる。この線群は 3(e) に類似し、特に線群の集中点が粒界上にある。故に、結晶成長時粒界に生じた集中応力によりへき開されたと思われる。B 型線群は A, C 型の中間の冷却条件で得られた。るつぼ底部 (P 点付近) のステップ線は結晶の成長方向とほぼ一致し、A 型に類似しているが、るつぼ上部ではステップ線の方向は成長方向に一致しない。従って B 型線群は当初の A 型線群が、後半部で C 型に移るものと思われる。

以上の考察を 3(f) と併せると、冷却速度による線群模様の変化はステップ線の生成機構が変化する事に対応する事が結論される。このようなステップ線群模様の特徴を 3(c) と同様に定量的に表現する方法を現在検討している。

なお C 型での結晶作製条件においても、A 型および B 型に近いステップ線を示す例がかなり見られ、これは C 型線群の集中点が各種位置に現われる事に対応するので、変型 C 型と呼ぶ。C 型において線群の発生点位置を規定する因子などを今後検討する必要がある。また結晶の格子配列には、冷却速度の他に、るつぼの上下方向の温度勾配も影響するが、今回の実験ではその変化範囲が小さいので議論しない。

5 ステップ線群と欠陥体

上に述べたステップ線群の状況から、それに対応する結晶中の巨視的欠陥の特徴を検討する。ただし、線群の様子はかなり複雑であるから、まず今回は直観的な系統性を区分する方法を試みる。なお直観的な討論から出発して実験結果を整理し、物理的な討論にまで発展させた例を付録に示しておく。

(1) 巨視的欠陥について、我々はすでに次の事を報告した。すなわち (a_1) に述べた微小欠陥が結晶内で巨視的なスケールで局所的に集中している時、それらが結晶破壊の要因になりやすいと考えた。それらを特に欠陥体と呼び、ここでは X と書く。我々は、これらの欠陥体がステップ線と関連する状況を調べて、その形状、位置などから、次の 3 つに整理した^{4,9)}。

X_{pt} : (a_1) に述べた結晶中に無作為に分布している種々の大きさの空洞、あるいは不純物の析出

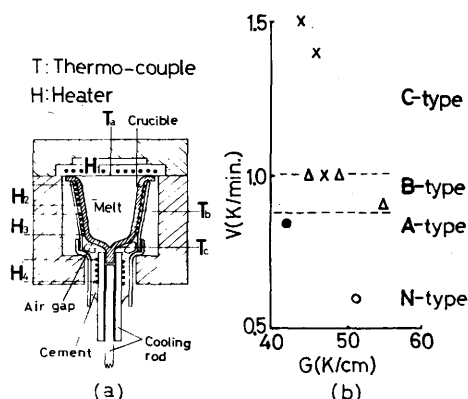


Fig. 3 Electric furnace and crucible (a) and plots of the various patterns in the cooling rate (V) versus temperature gradient (G) plane (b).

物等を点状欠陥と呼ぶ〔3(e_3)参照〕

X_{cry} : 点状欠陥が、結晶の特性に関連した{100}面等に面状に分布している欠陥体〔3(a_1)参照〕

X_{th} : 冷却方向、等温面など熱的環境に関係した面に分布している欠陥体〔3(a_1)参照〕

(2) 今回はさらに欠陥体を大きさの観点から次の3段階に区分しよう。

大尺度欠陥体: 欠陥の拡がりや結晶のへき開面の大きさに対応している欠陥体

中尺度欠陥体: へき開面上に見られる S_A 型のステップ線に対応している欠陥体

小尺度欠陥体: ステップ線の形成因として 3(e_3)に述べた欠陥

(3) 今回の線群模様の変化を上記両区分から眺めると、特に中尺度欠陥体における X_{cry} , X_{pt} , X_{th} の相対的な有効性が冷却速度によってかなり異なる事を容易に判別し得る。

(4) いま各種欠陥体の明瞭さを肉眼判定によって3段階に区分し、見えやすいものから順に指数 R を2, 1, 0と定義すれば、 R の冷却速度依存性は、Fig. 4となる。

他方、結晶成長状況から欠陥の生成を検討すると、例えば不純物の偏析現象でも知られる様に、 X_{pt} の数は冷却速度が大きくなるに従って増える。逆に、冷却速度が小さい程、良い結晶が出来て欠陥の数は減少するが、{100}面に集まり易く、大きい{100}面欠陥体となり、へき開の原因となる。

この考察はFig. 4中の X_{pt} X_{cry} の指数の変化と良く合致する。特に X_{th} の欠陥が現われる条件としては微小欠陥がかなり集団性をもつが、なお{100}面上に正しく配置されない状況、すなわち中間的な成長速度に限られる事と

なり、この点も図と合致する。すなわち明瞭さで定義された指数 R は、ステップ線生成に関して各種欠陥がどの程度に有効であるかを併せて示す事が知られ興味がある。従って、今後 R -指数を定量的に規定する方法を検討するならば、3(c)の場合に類似した討論が可能になり有用であると思われる

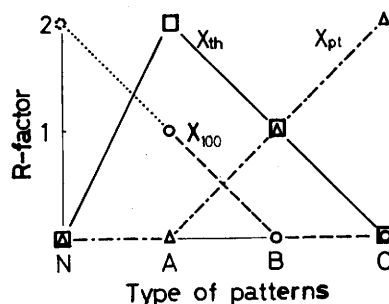


Fig.4 The variation of R-factor for the various patterns

6. 結 語

融液から結晶を作製する時、冷却速度を大きくすると結晶の格子配列の乱れが大きくなる。今回は、KClの融液を比較的急速に冷却して得られた単結晶の自然へき開面上にはっきり見えるステップ線の様子を調べて、次の結果を得た。

(1) 冷却速度を大きくすると結晶の乱れは多くなるが、それと共にステップ線群の模様が変化し、ステップ線のないN型から線群が結晶の最終固化点に集中するA型、るつば下部に集中しているB型、粒界上に集中しているC型に順次変化する。

(2) ステップ線の方法は、A型では主に成長方向、C型では応力方向、B型はA型とC型の間である。前報に述べた結晶内の巨視的欠陥体と関連させて、へき開やステップ線の生成状況を検討した結果、中速度では冷却方向など熱的環境に関係した面状欠陥体、大速度では無作為に分布した点状欠

陥体が重要である事を結論した。

自然へき開面上のステップ線の模様から、結晶内での格子配列の良否および巨視的欠陥の特徴の目安が得られる点は興味がある。

付 録

複雑な現象を研究する時、基礎的な議論が困難な場合でも、その現象に見られる直観的な系統性に着目して、少しずつ定量化する方法も有効であり、本報告も、その観点で試みたものである。参考として、従来行なって来た例を示す。

(A) ステップ線群の方向と分類^{9, 10, 12)}

KCl 融液をるつぽ内で比較的急速に冷却して得られた結晶は、自然へき開する。その中で2～3個にへき開した場合には、へき開面上に種々のステップ線群が見られる。

(1) ステップ線群の生成状況を肉眼観察すると、系統性を持つ線群の型として、大略的に次の3種に区分出来る。

(I) 融液が固化する様子から推定される結晶の成長方向に、ほぼ沿った線群。

(II) 結晶の $\langle 100 \rangle$ 方向に沿った線群。

(III) 粒界上の一点から放射状に広がっている線群

(2) 上記の3種の線群の生成は、次の様に説明される。(I)の線群は、成長方向に成長した亜粒界に対応しており、(II)の線群は、他の実験から見い出されている $\langle 100 \rangle$ 方向に並んだ欠陥により生じた線群と推定される。また結晶片の一角から強制へき開した時、線群は応力方向へ放射状に広がるが、(III)の線群は、この線群と類似しており、粒界付近に発生した応力により生じたと推定される。

(3) 代表的な3種の線群の生成は、(2)で説明されるが、実際の線群は上記線群の組み合わせであり、これら線群を定量的に特徴づける方法として、応力により生じたステップ線を応力方向に対する冷却方向あるいは $\langle 100 \rangle$ 方向の各方向の効果を2つの指数を導入して良好な結果を得た。

(B) KCl 錠剤中の粒界の乱れ^{9, 13, 14)}

KCl 錠剤中の粒子の境界線の形状は、多くの要因に依存し、極めて複雑に変化する。

(1) 粒界線の形状が比較的単純な場合、肉眼的に見て直線、曲線、折線に分類出来る。いま、それぞれに指数 $F = 1, 2, 3$ を対応させると、境界線を基準としてみた各粒子の格子面方位 θ_1, θ_2 を取り、実験結果を $\theta_1 - \theta_2$ について整理すると、 $F_1 (\theta_1 - \theta_2 = 0 \sim \frac{\pi}{8})$, $F_2 (\frac{\pi}{8} \sim \frac{3}{8}\pi)$, $F_3 (\frac{3}{8}\pi \sim \frac{\pi}{2})$ となる。但し $\theta_1, -\theta_2$ の範囲は $0 \sim \frac{\pi}{4}$ である。

(2) 上記 F の性質は粒界の乱れが $\theta_1 - \theta_2$ の関数であり、かつ結晶の性質から周期 π を持つ事を想定して、次の指数を導入した。

$$A = 4 \operatorname{trg} (\theta_1 - \theta_2, \pi)$$

ここで $\operatorname{trg} (x, \pi)$ は x について π を周期とする高さ1の三角波関数であり、 A の値はよく F の値と対応する事を確認した。

(3) さらに、境界線の乱れは両隣りにある2つの粒子の状態によって定められるが、むしろ個々の

粒子の境界線について定義された指数 a と, その平均としての \bar{A} を定義する。

$$a_i = 4 \operatorname{trg}(\theta_i, \frac{\pi}{2})$$

$$\bar{A} = (a_1 + a_2) / 2$$

\bar{A} と A は, $0 \leq \theta_1, -\theta_2 \leq \frac{\pi}{4}$ の領域では等しく, 実験的にも確かめられた。

(4) 一方, 力が粒界面に垂直な力によって圧縮される事, また KCl 結晶は $\{100\}$ 面でへき開し易い事は良く知られている。以上の事から, 粒界線の乱れは, 主に $\{100\}$ 方向 E と力の方向 F のなす角 \widehat{EF} に依ると考えて, 指数 a は

$$a = 4 \operatorname{trg}(\widehat{EF}, \frac{\pi}{2})$$

と表わして良い事を述べた。

以上の議論を, 単結晶のへき開面上のステップ線の乱れについても同様に行ない, $4 \operatorname{trg}(\theta, \frac{\pi}{2})$ あるいは $4 \theta \ln(\lambda_0 / \lambda)$ で記述出来る事を述べた。

参 考 文 献

- 1) 日本材料学会: X線応力測定法, 養賢堂(1966).
- 2) A. Papaetrou: Z. Krist., 92(1935) 89.
- 3) 中峠哲朗, 立川敏明: 応用物理, 40(1971) 946.
- 4) 中峠哲朗, 坂手克士: 応用物理, 41(1972) 610.
- 5) W. Koch: Z. Phys., 59(1930) 378.
- 6) T. Nakatao, S. Kitagawa and Y. Ohta: Japan. J. appl. Phys., 12(1973) 497.
- 7) 中峠哲朗: 福井大工報, 21(1973) 127.
- 8) T. Nakatao and Y. Ohta: Japan. J. appl. Phys., 15(1976) 243.
- 9) 中峠哲朗, 西山恭申: 応用物理, 44(1975) 959.
- 10) 中峠哲朗, 坂手克士: 福井大工報, 18(1970) 229.
- 11) J. Fridel: in *Fracture*, B. L. Averbach et al. eds., M. I. T. (Wiley, New York, 1959) p. 498.
- 12) Japar. J. apple. Phys. に投稿中
- 13) 中峠哲朗, 坂手克士, 佐野薫: 応用物理, 20(1972) 181.
- 14) T. Nakatao and K. Sano: Japan. J. apple. Phys., 13(1974) 1722.

